

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 04-077550

(43)Date of publication of application : 11.03.1992

(51)Int.Cl.

C08L 69/00  
C08L 77/00  
// (C08L 69/00  
C08L 77/00  
C08L 67:02 )  
(C08L 77/00  
C08L 69:00  
C08L 67:02 )

(21)Application number : 02-185200

(71)Applicant : TEIJIN CHEM LTD

(22)Date of filing : 16.07.1990

(72)Inventor : TAKESHITA NOBUSHI  
KITAMURA KAZUO**(54) RESIN COMPOSITION**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the title composition excellent in the thermal stability in its molding and chemical resistance by incorporating a resin composition, comprising a polycarbonate resin and polyamide resin with a modified polyester resin containing metal sulfonate group.

**CONSTITUTION:** The objective composition can be obtained by incorporating (I) 100pts.wt. of a resin composition comprising (A) 25 - 90wt.% of a polycarbonate resin 15,000 - 100,000 (pref. 18,000 - 60,000) in viscosity-average molecular weight and (B) 10 - 75wt.% of a polyamide resin (e.g. nylon 6) with (C) 0.1 - 20pts.wt. of a modified polyester resin containing metal sulfonate group produced by copolymerization, in the polymerization for the polyester, of 0.5 - 20mol% based on the total acid components, of a metal sulfonate group-bound dicarboxylic acid (e.g. sodium 5-sulfoisophthalate) and, pref. (D) a halogen-contg. rubber or halogenated polyolefin etc.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-77550

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 08 L 69/00  
77/00  
/(C 08 L 69/00  
77/00  
67:02)  
(C 08 L 77/00  
69:00  
67:02)

識別記号  
LPN  
LQT

庁内整理番号  
8416-4J  
9053-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)3月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-185200

⑰ 出 願 平2(1990)7月16日

⑱ 発 明 者 竹 下 信 志 東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化成株式会社内  
⑲ 発 明 者 喜 多 村 一 生 東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化成株式会社内  
⑳ 出 願 人 帝人化成株式会社 東京都港区西新橋1丁目6番21号  
㉑ 代 理 人 弁理士 前田 純博

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) ポリカーボネート樹脂 25～80重量%

(B) ポリアミド樹脂 10～75重量%

よりなる樹脂組成物 100重量部に、

(C) スルホン酸金属塩を含む炭性ポリエステル樹脂 0.1～20重量部

を配合してなる樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、熱安定性及び耐薬品性に優れた樹脂組成物に関するものである。

<従来の技術>

ポリカーボネート樹脂は、優れた特性を有するがゆえに日常生活用品や事務機器等の各種部品、電気・電子部品等に多く使用されている。しかしながら、ポリカーボネート樹脂は耐薬品性が悪く、応力荷を下で、ある種の溶剤と接触

するとクラックを生じやすいという欠点を有する。

この欠点を改善するために、特開昭59-68368号公報に、ポリカーボネート樹脂にポリアミド樹脂を溶解混合する試みが開示され、この2元樹脂組成物は、改善された耐薬品性を示す旨記載されている。しかしながら、ポリカーボネート樹脂とポリアミド樹脂を溶解混合すると、ポリカーボネート樹脂が分解し、成形が極めて困難であり、成形品が得られたとしても、成形品が変色したり、成形品に細糸が発生することから、この2元樹脂組成物は到底使用に耐えるものではなかった。

<発明の目的>

本発明の目的は、成形時の熱安定性及び耐薬品性に優れた樹脂組成物を提供することにある。

本発明者は、上記2元樹脂組成物の熱安定性を改善せんとして鋭意検討を重ねた結果、この2元樹脂組成物に、スルホン酸金属塩を含む炭性ポリエステル樹脂を配合することによって、その熱安定性が飛躍的に改善されることを知っ





ある。(C)成分の配合割合が0.1重量部未満では、成形時の熱安定性改善効果が充分でなく、成形品に脆化が生じたり、成形品が変色したりするようになる。また、20重量部を超えてもその効果は飽和し、あまり向上しない。

本発明の組成物は、下記の①～③の成分を適量加えることにより、更に成形時の熱安定性を改善することができ、こうすることは好ましいことでもある。

①ハロゲン含有ゴム、ハロゲン化ポリオレフィン

①-1 ハロゲン含有ゴムの具体例としては塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、クロロスルホン化ポリエチレンの如きゴムをハロゲン化したもの、クロロプレンゴム、クロロプレン-イソプレン共重合体、クロロプレン-スチレン共重合体、クロロプレン-アクリロニトリル共重合体、フッ化ビニリデン-三フッ化塩素化エチレン共重合体及びエピクロルヒドリンゴムの如きその原料成分として既にハロゲンを含有す

る物を使用しているもの等を加えることができる。これらのハロゲン含有ゴムは固体であっても液体であってもよい。

①-2 ハロゲン化ポリオレフィン、ポリオレフィンから水性界面活性剤等任意の方法によつて製造されるものであり、この際使用されるポリオレフィンとしてはエチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1の如きオレフィン化合物の重合体、共重合体等を加えることができる。

これらのハロゲン含有ゴム及びハロゲン化ポリオレフィンは単独で使用しても、二種以上併用してもよい。また、これらのハロゲン含有ゴム及びハロゲン化ポリオレフィンの中では、特にハロゲン化ブチルゴム及び塩素化ポリエチレンが好ましい。

これらのハロゲン含有ゴム、ハロゲン化ポリオレフィンの配合量は、(A)ポリカーボネート樹脂と(B)ポリアミド樹脂とからなる組成物100重量部に対して1～10重量部の範囲が適当

である。

②エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂

エポキシ樹脂としては、ビスフェノール類とエピクロルヒドリンとを縮合させて得られるビスフェノール型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂、水素ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラックや0-クレゾールノボラックをグリシジルエーテル化したノボラック型エポキシ樹脂を加えることができる。

これらのエポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂は単独で使用しても、二種以上併用してもよく、その配合量は、(A)ポリカーボネート樹脂と(B)ポリアミド樹脂とからなる組成物100重量部に対して0.1～15重量部の範囲が適当である。

③炭性ブロック共重合体、炭性オレフィン重合体、弾性共重合体

③-1 炭性ブロック共重合体は、少なくとも一箇のビニル芳香族化合物重合体ブロックと少なくとも一箇のオレフィン化合物重合体ブロッ

クとからなるブロック共重合体(以下これを善体となるブロック共重合体と呼ぶ)に、カルボン酸又はその誘導体を含有する分子単位が結合した炭性ブロック共重合体である。

ここで言うビニル芳香族化合物重合体ブロックとはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等から選ばれた一種以上のビニル化合物が重合又は共重合した重合体ブロックであり、オレフィン化合物重合体ブロックとはエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等のモノオレフィン、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン等の共役ジオレフィン、1,4-ヘキサジエン、ノルボルネン、ノルボルネン誘導体等の非共役ジオレフィンから選ばれた一種以上のオレフィン化合物が重合又は共重合した重合体ブロックである。オレフィン化合物として共役ジオレフィンをを用いるときは、その重合体ブロックは水素添加されてもよい。

善体となるブロック共重合体は、不飽和カルボン酸又はその誘導体との付加反応により炭性

されて反応ブロック共重合体になる。また、主体となるブロック共重合体が、不飽和カルボン酸又はその誘導体をランダム共重合したものであってもよい。

ここで使用する不飽和カルボン酸又はその誘導体の具体例としてはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ハロゲン化マレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エンド-シス-ビシクロ[2,2,1]-5-ペンテン-2,3-ジカルボン酸等やこれらジカルボン酸の酸無水物、エステル、イミド等、アクリル酸、メタクリル酸等やこれらモノカルボン酸のエステル、アミド等があげられる。これらは単独で使用しても、二種以上併用してもよい。これらの中では不飽和ジカルボン酸又はその誘導体が好ましく、特に無水マレイン酸が好ましい。

②-2. 反応性オレフィン重合体は、オレフィン重合体にカルボン酸基又はその誘導体基を含有する分子単位が結合した反応性オレフィン重合体である。

ここで言うオレフィン重合体とはエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等のモノオレフィン、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン等の共役ジオレフィン、1,4-ヘキサジエン、ノルボルネン、ノルボルネン誘導体等の非共役ジオレフィンから選ばれた一種以上のオレフィン化合物が重合又は共重合したものである。

オレフィン重合体は、不飽和カルボン酸又はその誘導体との付加反応により反応性オレフィン重合体になる。また、オレフィン重合体が、不飽和カルボン酸又はその誘導体をランダム共重合したものであってもよい。

ここで使用する不飽和カルボン酸又はその誘導体としては、前記②-1反応性ブロック共重合体のところで説明した不飽和カルボン酸又はその誘導体が同様に使用される。

③-3 弾性共重合体は、ブタジエン由来の繰返単位を含有するゴムの存在下でシアン化ビニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸

エステル及び芳香族ビニル化合物よりなる群から選ばれた二種以上のモノマーと、不飽和カルボン酸又はその誘導体を共重合して得られる弾性共重合体であり、ゴム成分の配合割合が50重量%以上であるものが好ましい。

ここで言うブタジエン由来の繰返単位を含有するゴムの例としてはポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリル酸エステル共重合体等があげることができる。

また、ここで使用するシアン化ビニル化合物の例としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル等があげられ、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルとしてはメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル等をあげることができ、芳香族ビニル化合物としてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、アルコキシスチレン、

ハロゲン化スチレン等をあげることができる。

また、不飽和カルボン酸又はその誘導体の例としてはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ハロゲン化マレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エンド-シス-ビシクロ[2,2,1]-5-ペンテン-2,3-ジカルボン酸等やこれらジカルボン酸の酸無水物、エステル、イミド等があげられる。

上記シアン化ビニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル及び芳香族ビニル化合物よりなる群から選ばれた二種以上のモノマーと、不飽和カルボン酸又はその誘導体を上記ゴム成分の存在下で塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合のいずれかの重合法で重合して弾性共重合体を得ることができる。

これらの反応性ブロック共重合体、反応性オレフィン重合体、弾性共重合体は単独で使用しても、二種以上併用してもよい。また、その配合量は、(A)ポリカーボネート樹脂と(B)ポリアミド樹脂とからなる組成物 100重量部に対して1~20

産量が適当である。

上記①、②、③で示した化合物は、必要に応じて一種又は二種以上選択して使用することができ、①、②、③全てを併用してもよい。①、②、③を単独で多量に使用するよりも、夫々少量ずつ多種併用した方が熱安定性改善効果は大きい。

更に、本発明の組成物には、④ポリオレフィンや⑤ $\alpha$ -オレフィンと、グリシジルメタクリレート及び/又はグリシジルアクリレートとの共重合体等を添加することもできる。これらを加えることにより、更に良好な耐薬品性を有することができる。

⑥ $\alpha$ -オレフィンと、グリシジルメタクリレート及び/又はグリシジルアクリレートとの共重合体はランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれであつてもよい。この共重合体を使用する $\alpha$ -オレフィンとしてはエチレン、プロピレン、ブテン-1、イソブチレン、ペンテン-1、オクテン-1、ドデセン-1、4-メチルペンテン-1

等があげられる。特に好ましいものはエチレン及びプロピレンである。この共重合体は $\alpha$ -オレフィン、グリシジルメタアクリレート、グリシジルアクリレート以外の他のビニル化合物を共重合成分として含んでいてもよい。その他のビニル化合物としてはスチレン、酢酸ビニル、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、塩化ビニル、 $\alpha$ -メチルスルチン、ジビニルベンゼン、アクリル酸等があげられる。

かかる④ポリオレフィン及び⑤ $\alpha$ -オレフィンと、グリシジルメタアクリレート及び/又はグリシジルアクリレートとの共重合体は単独で使用するも、二種以上併用してもよく、その配合量は合計量が (A)ポリカーボネート樹脂と

(B)ポリアミド樹脂よりなる組成物 100重量部に対して10重量部以下になるようにするのが好ましい。

なお、本発明の組成物は、前記①～⑥で示した化合物以外に他の耐熱薬改質剤を配合するこ

とによって、更に耐熱性を向上させることも可能であり、その配合量は (A)ポリカーボネート樹脂と (B)ポリアミド樹脂よりなる樹脂組成物 100重量部に対して25重量部以下にするのが好ましい。

また、本発明の組成物は、樹脂組成物の特性を損わない範囲内で上記配合物以外に例えば酸化防止剤、遮光剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤等を含有してもよい。

本発明の樹脂組成物は、構成成分をタンブラー、ブレンダー、ナウターミキサー、パンバリーミキサー、混練ロール、押出機等の混合機により混合して製造することができる。

#### <発明の効果>

本発明の組成物は成形時の熱安定性に優れており、任意の成形方法、例えば射出成形、押出成形、圧縮成形等に適用でき、更に、得られた成形品の耐薬品性は極めて良好である。

#### <実施例>

次に実施例をあげて本発明を更に説明する。

なお、実施例における評価は下記の方法による。

(1)成形品の外観：実施例及び比較例に記載された条件で見本板を第1ショットから第15ショット迄連続的に成形し、10分間成形を中止した後第16ショットから第18ショットまで連続的に成形した。第15ショット目の見本板を第1ショット目の見本板と目視で比較してその変化的状況を「滞留前」とし、第18ショット目の見本板を第1ショット目の見本板と目視で比較してその変化的状況を「滞留後」とし、下記のように評価した。

- 変色なし、亀裂発生なし
- 僅かに変色、亀裂発生なし
- △ 変色する、亀裂発生なし
- × 変色する、亀裂発生あり
- ×× 成形不可能

(2)耐熱性：ASTM D-256に従い、厚さ 1/8" 試験片のアイソット・ノッチ付耐衝撃強度 (kgf-cm/cm) を測定した。(1)成形品の外観の評価と同様にして試験片を作成し、「滞留前」及び



「残留性」の夫々4個の測定値の平均値を示した。

耐薬品性: ASTM D-638 (板) Type II, 厚さ 1/8" の引張り試験片を用い、第1面に示す状態で、1.0%の歪をかけて30℃のエッソ-レギュラーガソリンに10分間浸漬した後、試験片におけるクラック発生の有無、及びガソリン浸漬前後の破断伸度をASTM D-638に従って測定した。

実施例 1~16 及び比較例 1~7

ポリカーボネート樹脂を、120℃で5時間、ポリアミド樹脂を、105℃で5時間乾燥した後、このポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂及び第1表記載の各種添加剤を第1表に示す配合量（重量部）で混合し、30mmφペント式押出機（チカニニ機製: YSR-30）を用い、シリンダー温度 250℃、260℃でペレット化した。このペレットを 105℃で5時間乾燥した後射出成形機（日本製鋼所機製: J-120SA）を用い、シリンダー

温度 250℃で成形し、見本板（50mm×80mm×2mm）及び物性試験片を作成した。得られた見本板と試験片を用いて成形品の外觀、耐衝撃性及び耐薬品性を評価した。結果は第1表に示した。

なお、表中のポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂及び各種添加剤を示す記号は下記の通りである。

PC: ビスフェノールAポリカーボネート樹脂  
（粘度平均分子量24,900、帯人化成機製: パンライトL-1250）

PA: ポリアミド樹脂（ナイロン-6、ε-クレゾールによる固有粘度 1.5、NH<sub>2</sub>基40eq/L、COOH基40eq/L）

A: テレフタル酸98.5モル%と5-スルホイソフタル酸ナトリウム 1.5モル%よりなる酸成分とエチレングリコールからなる反応性ポリエステル樹脂（固有粘度 0.55）

B: テレフタル酸58.5モル%、イソフタル酸40モル%と5-スルホイソフタル酸ナトリウム

1.5モル%よりなる酸成分とエチレングリコール50モル%とネオペンチルグリコール50モル%よりなるジオール成分からなる反応性ポリエステル樹脂（固有粘度 0.60）

C: ポリエチレンテレフタレート樹脂（固有粘度 0.64）

D: 塩素化ポリエチレン（塩素含有率30%、昭和電工機製: エラスレン301A）

E: ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量3800~5000g/eq、東都化成機製: エポトードY0-7020）

F: エチレン-プロピレン共重合体を無水マレイン酸で反応した反応性オレフィン重合体（三井石油化学機製: タフマーH90610）

G: エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体（住友化学機製: ボンドファーストE）

H: HBS樹脂（鉄鋼化学工業機製: カネエースI-56）

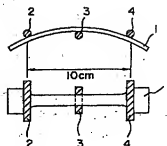
第 1 表

	PC (部)	PA (部)	合 計 (部)	組 成 部 品								成形品外装		新製品外装		新 製 品 性		新 製 品 性	
				A (部)	B (部)	C (部)	D (部)	E (部)	F (部)	G (部)	H (部)	新製品外装	新製品外装	新製品外装	新製品外装	新製品外装	新製品外装	新製品外装	新製品外装
比較例 1	100	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	○	○	80	80	140	有	2(1)	—
実施例 1	80	20	100	—	—	—	—	—	—	—	—	○	○	8	7	140	無	—	100
実施例 2	80	20	100	—	10	—	—	—	—	—	—	○	○	7	6	130	無	—	130
比較例 2	80	20	100	—	—	10	—	—	—	—	—	○	○	4	2	130	無	—	100
実施例 3	80	20	100	—	5	—	3	—	—	—	—	○	○	10	8	120	無	—	120
実施例 4	80	20	100	—	5	—	—	3	—	—	—	○	○	10	8	125	無	—	125
実施例 5	80	20	100	—	5	—	—	5	—	—	—	○	○	16	16	130	無	—	130
実施例 6	75	25	100	—	5	—	3	—	5	—	—	○	○	56	56	120	無	—	120
実施例 7	75	25	100	—	5	—	—	3	5	—	—	○	○	52	52	140	無	—	140
実施例 8	75	25	100	—	5	—	—	—	—	—	10	○	○	100	50	140	無	—	140
比較例 8	75	25	100	—	—	5	—	—	—	—	10	○	×	86	86	135	無	—	135
実施例 9	75	25	100	5	—	—	3	—	5	—	5	○	○	120	80	140	無	—	140
比較例 9	75	25	100	—	5	—	—	3	—	5	5	○	○	97	85	120	無	—	120
実施例 10	75	25	100	—	5	—	—	3	5	—	5	○	○	85	74	140	無	—	140
比較例 11	75	25	100	—	5	—	—	—	—	—	5	○	○	86	75	140	無	—	140
実施例 12	75	25	100	—	5	—	—	—	—	5	5	○	○	75	70	150	無	—	150
実施例 13	75	25	100	—	5	—	—	—	—	5	3	×	×	2	1	130	無	—	110
比較例 4	75	25	100	—	5	—	—	—	5	—	5	○	○	50	21	150	無	—	150
実施例 14	65	35	100	—	—	5	—	—	5	—	5	○	○	30	3	150	無	—	150
比較例 5	65	35	100	—	—	—	—	—	—	—	5	○	×	3	2	160	無	—	150
比較例 6	65	35	100	—	—	—	—	—	—	—	5	○	×	3	2	160	無	—	150
実施例 15	50	50	100	—	5	—	—	—	5	—	5	○	○	48	15	160	無	—	160
比較例 7	50	50	100	—	—	—	—	—	—	—	—	×	×	—	—	—	—	—	—
実施例 16	48	50	100	—	5	—	—	—	5	—	5	○	○	44	12	160	無	—	160

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は耐振品性試験に使用する近み付と装置である。図中 1 は試験片、2、3 及び 4 は支柱である。

第 1 図



特許出願人 市人化成株式会社

代理人 丹理士 前田 純博

